

*К.В. Степова., Л.В. Суса., І.М. Вінтоник**Львівський державний університет безпеки життєдіяльності*

## ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ $Fe^{3+}$ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

Бентонітові глини в природному чи активованому вигляді, тобто після хімічної обробки кислотами, мають високі адсорбційні властивості і широко використовуються як природний адсорбент. Підвищення адсорбційної здатності бентонітових сорбентів при термообробці за температури 100–200 °С обумовлюється видаленням адсорбованої та хімічно зв'язаної води, тобто збільшенням загальної пористості. За допомогою термо- і гідротермальної обробки можна в досить широких межах змінювати природні сорбенти, надаючи їм селективності по відношенню до тих чи інших розчинених речовин. Відомо, що дія "мікрохвиль" на водні системи призводить до їх нагрівання, тобто такий спосіб попередньої обробки сорбентів поєднує у собі їх гідротермальну очистку з високочастотним опроміненням.

Мета роботи. Дослідити процес поглинання іонів Феруму (III) бентонітовою глиною та вплив на нього мікрохвильового випромінювання.

Сорбційні властивості бентоніту вивчали у статичних умовах. З метою порівняння адсорбцію проводили на природному бентоніті за звичайних умов без будь-якої попередньої обробки та під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання. Для опису експериментальних ізотерм адсорбції використовували рівняння Ленгмюра. Встановили, що максимальна сорбційна ємність обробленого зразка за залізом (III) в 1,66 раза вища, ніж у необробленого і становить 63,7 та 38,3 мг/г відповідно. У свою чергу, константа сорбційної рівноваги опроміненого зразка є на 42 % меншою, ніж у нативного. Це говорить про те, що сорбційна рівновага під дією надвисокочастотного випромінювання настає у 1,7 раза швидше, ніж за звичайних умов. Отже, у порівнянні з необробленим зразком, НВЧ-опромінений бентоніт має кращі сорбційні характеристики щодо іонів заліза (III), тому може бути перспективним сорбентом для очистки природних та стічних вод від залізовмісних забруднень.

**Ключові слова:** стічні води, залізо, бентоніт, надвисокочастотне випромінювання, адсорбція, природний сорбент.

### Постановка проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій

Бентонітові глини в природному чи активованому вигляді, тобто після хімічної обробки кислотами, мають високі адсорбційні властивості і широко використовуються як природний адсорбент для очищення продуктів нафтопереробної, коксохімічної, та харчової промисловості. Глинисті мінерали є найбільш корисними для контролю катіонних забруднювачів, коли механізм поглинання виходить за межі простого катіонного обміну. Це особливо стосується катіонів важких металів.

В ході дослідження адсорбції іонів важких металів глинистими мінералами групою вчених [1] було встановлено, що ці мінерали мають більш високу спорідненість до іонів важких металів, ніж до іонів лужних чи лужноземельних. Адсорбція іонів важких металів глинистими мі-

нералами є складним процесом, що відображає їхню тенденцію до утворення ковалентних зв'язків [2]. Ступінь поглинання – це не просто функція катіонно-обмінної ємності глинистих мінералів, оскільки адсорбція іонів важких металів включає різні процеси, зокрема поверхневе комплексоутворення, простий іонний обмін та осадження на поверхні [2-5].

Адсорбція іонів важких металів може відбуватися на різних ділянках глинистих мінеральних частинок [6], і залучені ділянки можуть змінюватися з кожним конкретним важким металом. Використовуючи моделі адсорбції-десорбції іонів міді та кадмію [7,8] виявили, що ці метали були адсорбовані на поверхневих і міжшарових ділянках. Сорбція кожного окремого виду іону в тому чи іншому ступені залежить від таких факторів як іонна сила, рН та аніони, присутні в роз-

### Інформація про авторів:

**Степова Катерина Вікторівна**, доцент кафедри екологічної безпеки, кандидат технічних наук,

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, [katyastepova@gmail.com](mailto:katyastepova@gmail.com), +38067 794 17 74

**Суса Леонід Володимирович**, доцент кафедри екологічної безпеки, кандидат хімічних наук, Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, [teacher\\_leon@ukr.net](mailto:teacher_leon@ukr.net), +38067 1851623

**Вінтоник Ірина Михайлівна**, студент, Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, +38099 3296230

чині. Ступінь адсорбції зазвичай залежить від реакції середовища (рН), оскільки рН чинить вплив на природу катіонів важких металів [2, 9]. Як правило, високий рН сприяє адсорбції через утворення гідроксикатіонів [2]. Наприклад, іони свинцю міцно утримувалися глинистими мінералами доти, поки рН був досить високим для випадання осадів [10], хоча у випадку ртуті збільшення рН погіршує поглинання [11]. Високий рН може також призвести до зростання селективності глинистих мінералів щодо іонів важких металів на відміну від лужноземельних, ймовірно, через набагато більшу здатність іонів важких металів до гідролізу [12].

Підвищення адсорбційної здатності бентонітових сорбентів при термообробці за температури 100–200 °С обумовлюється видаленням адсорбованої та хімічно зв'язаної води, тобто збільшенням загальної пористості [13]. Близьким до термічної активації є метод гідротермального модифікування природних сорбентів – обробка в парах води при високій температурі та тиску. За допомогою термо- і гідротермальної обробки можна в досить широких межах змінювати природні сорбенти, надаючи їм селективності по відношенню до тих чи інших розчинених речовин. Однак слід зазначити, що застосовуючи ці методи доводиться мати справу з високими температурами і тисками, що є небезпечним і потребує складного апаратурного оформлення. Значно спростити цей процес можна за допомогою застосування високочастотного опромінювання. Відомо, що дія "мікрохвиль" на водні системи призводить до їх нагрівання, тобто такий спосіб попередньої обробки сорбентів поєднує у собі їх гідротермальну очистку з високочастотним опроміненням.

**Мета роботи.** Дослідити процес поглинання іонів Феруму (ІІІ) бентонітовою глиною та вплив на нього мікрохвильового випромінювання.

#### Матеріали та методи

Сорбційні властивості бентоніту вивчали у статичних умовах. З метою порівняння адсорбцію проводили на природному бентоніті за звичайних умов без будь-якої попередньої обробки та під дією НВЧ ЕМВ.

Першу серію дослідів проводили за звичайних умов. У 10 мірних стаканів ємністю 150 мл заливали по 100 мл робочого розчину відповідної концентрації та додавали по 1,0 г бентоніту, перемішували та залишали на 24 години. Потім розчини зливали через фільтр і залишали для аналізу.

Другу серію зразків після змішування з адсорбентом піддавали обробці НВЧ ЕМВ середньої потужності протягом у три етапи по 120 сек. Після кожного етапу розчин перемішували. Після вистигання розчин фільтрували та залишали для аналізу.

Концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у модельних та робочих розчинах визначались за методикою фотометричного визначення з роданідом амонію із використанням електрофотоколориметра КФК-2 [14].

Підготовка сорбенту, виготовлення модельних і робочих розчинів, безпосередньо процес сорбції проводились у лабораторії екологічної безпеки ЛДУ БЖД.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Для опису експериментальних ізотерм адсорбції широко використовують рівняння Ленгмюра:

$$q_e = q_{\infty} \frac{K \frac{C_e}{C}}{1 + K \frac{C_e}{C}}, \quad (1)$$

де  $q_e$  – величина адсорбції (мг/г),  $q_{\infty}$  – ємність адсорбційного моношару або максимальна величина адсорбції (мг/г),  $C_e$  – рівноважна концентрація (мг/л),  $C$  – стандартна концентрація, що становить 1 мг/л,  $K$  – константа рівноваги процесу взаємодії адсорбату з адсорбентом (константа Ленгмюра).

Величину адсорбції розраховують за рівнянням:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V, \quad (2)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація розчину, мг/г,  $m$  – наважка адсорбенту, г,  $V$  – об'єм розчину, л.

На рис.1 зображено результати дослідження сорбції іонів  $\text{Fe}^{3+}$  на досліджуваному бентоніті за звичайних умов та під дією надвисокочастотного випромінювання. Як видно з ізотерм адсорбції характер поглинання в обидвох випадках є схожим, однак очевидним є суттєве зростання сорбційної ємності матеріалу внаслідок опромінення НВЧ ЕМВ.

Лінійна форма рівняння Ленгмюра є зручною для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\infty}} + \frac{1}{K \cdot q_{\infty}} \cdot \frac{C}{C_e}. \quad (3)$$

Перемноживши обидві частини рівняння на  $C_e$  одержимо:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\infty} K} + \frac{C_e}{q_{\infty}} \quad (4)$$

Побудувавши графік функції  $C_e/q_e = f(C_e)$  і вирахувавши рівняння прямої, визначимо коефіцієнт адсорбції  $K$  та значення максимальної сорбційної ємності матеріалу.

Розраховані за рівнянням (4) константи ліній тренду вказують, що максимальна сорбційна ємність обробленого зразка за залізом (ІІІ) в 1,66 раза вища, ніж у необробленого і становить 63,7 та 38,3 мг/г відповідно. У свою чергу, константа сорбційної рівноваги опроміненого зразка є на 42

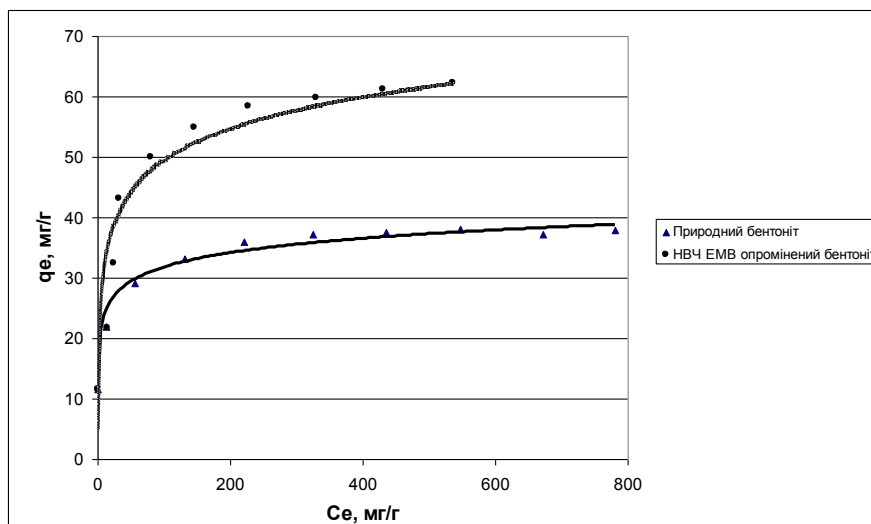


Рисунок 1 – Ізотерми адсорбції на природному та НВЧ-опроміненому бентоніті

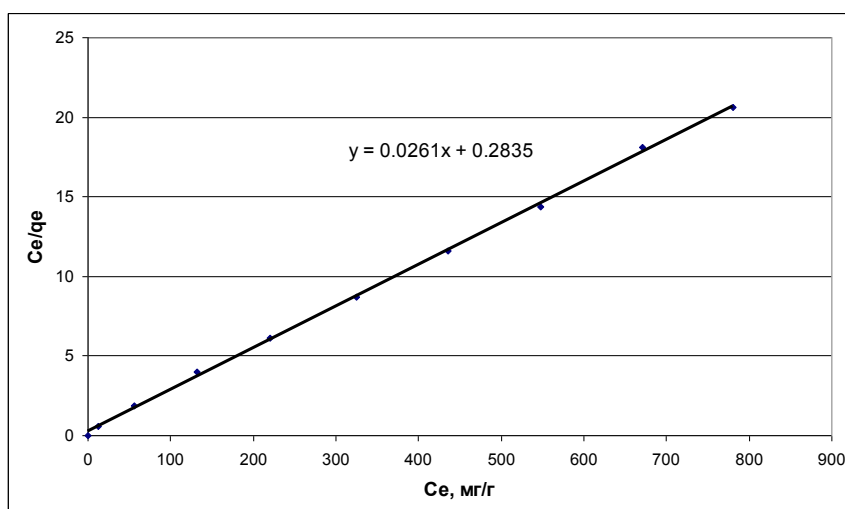


Рисунок 2 – Лінійна залежність  $C_e/q_e = f(C_e)$  за Ленгмюром неопроміненого зразка

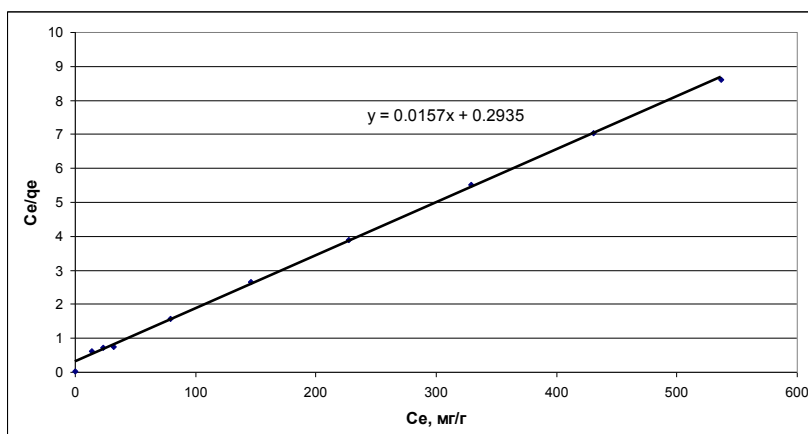


Рисунок 3 – Лінійна залежність  $C_e/q_e = f(C_e)$  за Ленгмюром опроміненого зразка

% меншою, ніж у нативного. Це говорить про те, що сорбційна рівновага під дією НВЧ випромінювання настає у 1,7 раза швидше, ніж за звичайних умов. Отже, у порівнянні з необробленим зразком, НВЧ-опромінений бентоніт має кращі сорбційні характеристики щодо іонів заліза (III), тому може бути перспективним сорбентом для

очистки природних та стічних вод від залізовмісних забруднень.

#### Висновки

Як показали результати досліджень, сорбційна здатність природного бентоніту щодо іонів заліза (III) становить 38,3 мг/г, тоді як застосування процедури опромінення досліджуваного

матеріалу не тільки прискорює процес поглинання, але й збільшує сорбційну здатність майже вдвічі і дає змогу досягнути показника у 63,7 мг/г бентоніту.

#### Список літератури:

1. Tiller, K.G. (1996). Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. In: Naidu, R., Kookana, R.S., Oliver, D.P., Rogers, S., McLaughlin, M.J. (Eds.), *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region* (pp. 1–27). Kluwer, Dordrecht.

2. Jackson, T.A. (1998). The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays* (pp. 93–205). Springer-Verlag, Berlin.

3. Swift, R.S., McLaren, R.G. (1991). Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface* (pp. 257–292). Kluwer, Dordrecht.

4. Scheidegger, A.M., Sparks, D.L. (1996), "A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface", *Soil Science*, 161, pp. 813–831.

5. Stumm, W., Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.

6. Inskeep, W.P., Baham, J. (1983), "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-montmorillonite at low surface coverage", *Soil Science Society of America Journal*, 47, pp. 660–665.

7. Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Morillo, E., Maqueda, C. (1998), "Modeling adsorption-desorption processes of Cd on montmorillonite", *Clays and Clay Minerals*, 46, pp. 423–428.

8. Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Serban, C., Morillo, E., Maqueda, C. (2002), "Modeling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite", *Environmental Science & Technology*, 36, pp. 2677–2683.

9. Garcia Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X. (1999), "Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils", *Science of The Total Environment*, 242, pp. 179–188.

10. Yong, R.N., Warkentin, B.P., Phadungchewit, Y., Galvez, R. (1990), "Buffer capacity and lead retention in some clay minerals", *Water, Air, & Soil Pollution*, 53, pp. 53–67.

11. Farrah, H., Pickering, W.F. (1978), "The sorption of mercury species by clay minerals", *Water, Air, & Soil Pollution*, 9, pp. 23–31.

12. McBride, M.B. (1991). Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B.

(Eds.), *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface* (pp. 149–175). Kluwer, Dordrecht.

13. Зеленцов В.И., Дацко Т. Я. Электрообработка природных сорбентов. *Электронная обработка материалов*, 2006. № 3. С. 128–137.

14. МВВ № 081/12-0175-05 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотокolorиметричним методом з роданідом. Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2005. (Наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України)

#### References:

1. Tiller, K.G. (1996). Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. In: Naidu, R., Kookana, R.S., Oliver, D.P., Rogers, S., McLaughlin, M.J. (Eds.), *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region* (pp. 1–27). Kluwer, Dordrecht.

2. Jackson, T.A. (1998). The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays* (pp. 93–205). Springer-Verlag, Berlin.

3. Swift, R.S., McLaren, R.G. (1991). Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface* (pp. 257–292). Kluwer, Dordrecht.

4. Scheidegger, A.M., Sparks, D.L. (1996), "A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface", *Soil Science*, 161, pp. 813–831.

5. Stumm, W., Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.

6. Inskeep, W.P., Baham, J. (1983), "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-montmorillonite at low surface coverage", *Soil Science Society of America Journal*, 47, pp. 660–665.

7. Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Morillo, E., Maqueda, C. (1998), "Modeling adsorption-desorption processes of Cd on montmorillonite", *Clays and Clay Minerals*, 46, pp. 423–428.

8. Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Serban, C., Morillo, E., Maqueda, C. (2002), "Modeling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite", *Environmental Science & Technology*, 36, pp. 2677–2683.

9. Garcia Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X. (1999), "Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils", *Science of The Total Environment*, 242, pp. 179–188.

10. Yong, R.N., Warkentin, B.P., Phadungchewit, Y., Galvez, R. (1990), "Buffer capacity and lead retention in some clay minerals", *Water, Air, & Soil Pollution*, 53, pp. 53–67.

11. Farrah, H., Pickering, W.F. (1978), "The sorption of mercury species by clay minerals", *Water, Air, & Soil Pollution*, 9, pp. 23–31.
12. McBride, M.B. (1991). Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface* (pp. 149–175). Kluwer, Dordrecht.
13. Zelentsov V.I., Datsko T. Ya (2006), "Electric processing of natural sorbents", *Elektron-naya obrabotka materialov*, No. 3. pp. 128–137.
14. MVV No. 081/12-0175-05 *Poverkhnevi, pidzemni ta zvorotni vody. Metodyka vykonannya vymiryuvan' masovoyi kontsentratsiyi zaliza zahal'noho fotokolorymetrychnym metodom z rodanidom* [Surface, groundwater and return water. Method of measuring of mass concentration of iron by general photocolometric method with rhodanide], (2005), Kyiv, Ukraine.

**K. Stepova, L. Sysa, I. Vintonyk**

## PURIFICATION OF $\text{Fe}^{3+}$ CONTAINING WASTEWATER USING NATURAL SORBENTS

**Abstract.** Bentonites in natural or activated forms, i.e. after chemical treatment with acids, have high adsorption properties and are widely used as a natural adsorbent. The increase in the adsorption capacity of bentonite sorbents during heat treatment at 100–200 °C is caused by the removal of adsorbed and chemical water that leads to an increase in the overall porosity. By thermal and hydrothermal treatments, the properties of natural sorbents can be varied within wide limits, giving them selectivity with respect to certain dissolved substances. It is known that the irradiation of water systems by microwaves leads to their heating, that is, this method of pre-treatment of sorbents combines their hydrothermal treatment with high-frequency irradiation.

The aim of the work is to investigate the process of absorption of iron (III) by bentonite clay under the influence of microwave radiation.

The sorption properties of bentonites were studied under static conditions. For comparison purposes, adsorption was performed on natural bentonite under normal conditions without any pre-treatment and under the action of ultra-high-frequency electromagnetic radiation. The Langmuir equation was used to describe the experimental adsorption isotherms. The maximum sorption capacity of the treated sample was found to be 1.66 times higher than that of the untreated one and was 63.7 and 38.3 mg / g, respectively. The sorption equilibrium constant of the irradiated sample is 42% lower than that of the native one. This indicates that the sorption equilibrium under the action of ultra-high frequency radiation comes in 1.7 times faster than under normal conditions. Therefore, compared to the untreated sample, microwave irradiated bentonite has better sorption characteristics for iron (III), so it can be a promising sorbent for the purification of natural and wastewater.

**Keywords:** sewage, iron, bentonite, ultra-high frequency radiation, adsorption, natural sorbent.

**\*Науково-методична стаття**